

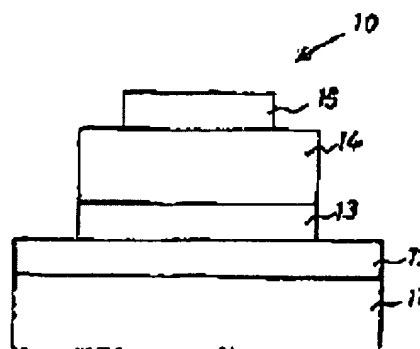
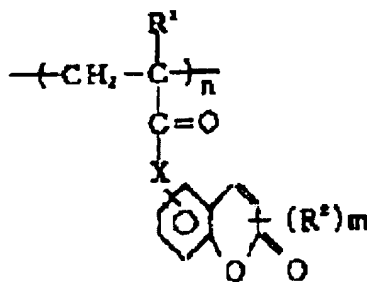
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Patent number: JP4359989
Publication date: 1992-12-14
Inventor: NISHIKITANI YOSHINORI; SHIMO YOSHIYUKI;
 KURODA NOBUYUKI; MATSUURA KAZUO
Applicant: NIPPON OIL CO LTD
Classification:
 - international: C08F20/30; C08F20/58; C09K11/00; C09K11/06;
 C08F20/00; C09K11/00; C09K11/06; (IPC1-7):
 C08F20/30; C08F20/58; C09K11/00; C09K11/06
 - european:
Application number: JP19910136823 19910607
Priority number(s): JP19910136823 19910607

Report a data error here

Abstract of JP4359989

PURPOSE: To obtain the title element free from defects such as pinholes and improved in luminance at low voltage by providing a luminescent layer containing a specified polymer. **CONSTITUTION:** A hole transfer layer 13 is formed on a transparent electrode 11 provided with a transparent conductive layer 12 on the upper side; a luminescent layer 14 is formed thereon which has a thickness of 100-3000 Angstrom and contains a polymer of the formula wherein R<1> is H or 1-4C alkyl; R<2> is a 1-8C hydrocarbon residue, amino, cyan, nitro, hydroxyl, carboxyl, benzothiazole or halogen; X is O or R<3>-N<wherein R<3> is H or 1-4C alkyl; m is 1 to 5, and R<2>s may be the same or different when m is 2 to 5; n is 2 or greater, having a number-average molecular weight of 500 or higher. A cathode 15 is then formed on the luminescent layer 14.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-359989

(43) 公開日 平成4年(1992)12月14日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		Z 6917-4H		
C 0 8 F 20/30	MML	7242-4J		
	20/58	MNG 7242-4J		
C 0 9 K 11/00		F 6917-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-136823

(22) 出願日 平成3年(1991)6月7日

(71) 出願人 000004444

日本石油株式会社
東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 錦谷 禎範

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 霜 義之

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 黒田 信行

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 酒井 一 (外2名)

最終頁に続く

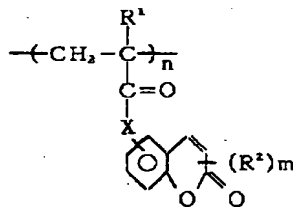
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【構成】 下記一般式1〔式中 R^1 は、H又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 R^2 は、 $C_1 \sim C_6$ の炭化水素残基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、ベンゾチアゾール基、ハロゲン原子を示し、Xは、O又は $R^3-N<$ (式中 R^3 は、H、炭素数1~4のアルキル基を示す)を示す。またmは、1~5の整数を示す。この際mが2~5の整数の場合には、 R^2 は同一でも異なってもよい。更にnは2以上の整数を示す〕で表わされるポリマーを必須の構成成分として含有する発光層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【効果】 本発明は、発光層材料として特定の発光性ポリマーを使用するため、低い電圧で優れた発光性を有し、且つ膜厚が均一であって、ピンホール等の欠陥がなく、信頼性の高い有機EL素子を製造することができる。また前記ポリマーを使用するため、スピンコート法等により容易に製造することができ、従って大面積化が容易であり、量産化が可能である。

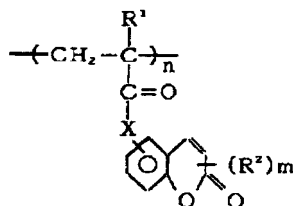
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式化1〔式中 R^1 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^2 は、炭素数1～8の炭化水素残基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ベンゾチアゾール基若しくはハロゲン原子を示し、Xは酸素原子若しくは $R^3-N<$ （式中 R^3 は、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を示す）を示す。またmは、1～5の整数を示す。この際mが2～5の整数の場合には、 R^2 は同一であっても異なってもよい。更にnは2以上の整数を示す〕で表わされるポリマーを必須の構成成分として含有する発光層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の高度情報化社会の進展にともない、種々の表示素子が開発されており、中でもエレクトロルミネッセンス素子（以下EL素子と略す）は、全固体で理想的な面発光素子および表示素子として注目されている。

【0003】 従来EL素子としては、発光層に無機発光剤である $ZnS:Mn$ を用い、2枚の電極で挟持した型のEL素子が広く使用されている。しかし該EL素子は、衝突励起型といわれる発光機構で作動するために、交流100V以上の駆動電圧を要し、発光効率が低く、低輝度であるという欠点がある。また、使用できる無機発光体の種類が少ないために、発光色が限られ、フルカラー化が困難であるという問題もある。

【0004】 そこで最近では、従来の発光機構とは異なる注入型の有機薄膜EL素子が種々提案されている。例えばC. W. Tangらは、数10V程度の低い直流電圧で可動し、発光ダイオードと同等な高輝度の発光を得るために、発光層とホール注入電極との間にアリアルアミン系化合物を蒸着した有機ホール輸送層を設け、電子注入電極として仕事関数の小さいマグネシウム等の金属を用いるEL素子、発光性の電子輸送層とホール注入層との2層を2枚の電極で挟持したEL素子および発光性の電子輸送層中にクマリン等のドーパントをドーブし、該ドーパントの蛍光を発光源とするEL素子（Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)）を提案している。

また安達らは、EL素子の発光効率を向上させる目的で、ホール輸送層、発光層及び電子輸送層の3層を2枚の電極で挟持したEL素子（Jpn. Journal of Applied Physics 27, No. 2 L269 (1988)）を提案している。

【0005】 しかしながら前述のEL素子は、発光層、電子輸送層及びホール輸送層を構成する成分として、モノマーを使用しているため、蒸着等の方法を用いてホール輸送層、発光層及び電子輸送層を形成しなければならず、前記層の膜厚を一定にすることが困難であり、従って得られる素子の明るさや色にむらが生じるという欠点がある。また更には、ピンホール等の欠陥が生じやすいので、素子内部でショートが生じ、素子が発光せず、且つ周辺の素子に悪影響を及ぼす等の欠点が生ずる。また前述のとおり各層の形成が蒸着法で行なわれるため、層の面積を大きくすることが困難である。

【0006】 そこで、更に最近においてはホール輸送層及び電子輸送層がポリマーで構成されたEL素子が提案されているが、この場合においても発光層は、発光剤を電子輸送層のポリマー中に分散するか、または真空蒸着により作製しなければならず、製造方法が煩雑であり、発光特性も大きくばらつくという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明の目的は、ピンホール等の欠陥が無く、低い電圧で優れた発光性を有し、且つ容易に製造することができる有機EL素子を提供することにある。

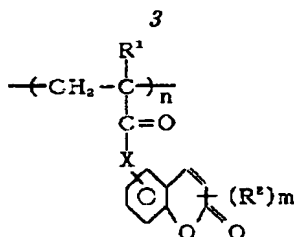
【0008】 また本発明の別の目的は、電極以外は、全てポリマーにより構成することができる有機ポリマー型EL素子を提供することにある。

【0009】

【発明を解決するための手段】 本発明によれば、下記一般式化2〔式中 R^1 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^2 は、炭素数1～8の炭化水素残基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ベンゾチアゾール基若しくはハロゲン原子を示し、Xは酸素原子若しくは $R^3-N<$ （式中 R^3 は、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を示す）を示す。またmは、1～5の整数を示す。この際mが2～5の整数の場合には、 R^2 は同一であっても異なってもよい。更にnは2以上の整数を示す〕で表わされるポリマー（以下発光性ポリマー1と称す）を必須の構成成分として含有する発光層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【0010】

【化2】



【0011】以下本発明を更に詳細に説明する。

【0012】本発明の有機EL素子は、例えばホール輸送層、発光層及び電極を有する2層型の有機EL素子等において、特定のポリマーを必須の構成成分とする発光層を有することを特徴とする。

【0013】本発明において発光層の構成成分として含まれる前記特定のポリマーは、前記一般式2で表わされる発光性ポリマー1である。

【0014】前記発光性ポリマー1の R^1 及び R^2 における、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等を好ましく挙げる事ができる。また R^2 における炭素数1~8の炭化水素残基としては、炭素数1~6の炭化水素残基が好ましく、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリロキシ基；アルデヒド基等を好ましく挙げる事ができ、更にハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を好ましく挙げる事ができる。

【0015】前記発光性ポリマー1において R^1 の炭素数が5以上の場合、 R^2 の炭素数が5以上の場合又は R^2 の炭素数が9以上の場合には製造が困難である。

【0016】前記発光性ポリマー1を構成するモノマー（以下原料モノマーと称す）としては、例えば4-メチルウンベリフェロニルメタクリレート、N-エチル-N-(7-(4,6-ジメチルクマリニル)メタクリルアミド)、N-(7-(4-トリフルオロメチルクマリニル)メタクリルアミド)、4-メチル-8-ジメチルアミノメチルウンベリフェロニルメタクリレート、3-クロロ-4-メチルウンベリフェロニルメタクリレート、3,4,8-トリメチルウンベリフェロニルメタクリレート、4-メチル-6-メタクリロイルオキシウンベリフェロン、6-メトキシウンベリフェロニルメタクリレート、5-ニトロウンベリフェロニルアクリレート、4-シアノウンベリフェロニルアクリレート、4-ブロモウンベリフェロニルアクリレート、N-(7-(3-メチル-4-クロロクマリニル)アクリルアミド)、N-(7-(4-メチルクマリニル)- α -エチルアクリルアミド)、N-エチル-N-(7-(3-ベンゾチアゾールクマリニル)- α -エチルアクリルアミド)、3-フェノキシカルボニル-5-(α -エチルアクリロイル

10

20

30

40

50

4

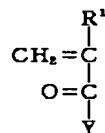
オキシ)クマリン、N-(5-(3-フェニルクマリニル)-1'-ペンテン-2'-カルボキシル酸アミド)、7-(1'-ペンテン-2'-カルボニルオキシ)-3,4-ベンゾクマリン、4-シアノ-6-(1'-ヘキセン-2'-カルボニルオキシ)-7-ニトロクマリン等を好ましく挙げる事ができる。

【0017】前記発光性ポリマー1の重合度は、前記一般式2中の n が2以上、好ましくは2~10000、特に好ましくは2~5000、更に好ましくは5~10000の範囲となるようにすれば良い。この際 n が10000を超える場合には、溶媒に対する溶解性が低下するので好ましくない。また該発光性ポリマー1の数平均分子量は、500以上好ましくは500~200000、特に好ましくは1000~1000000であるのが望ましい。

【0018】前記発光性ポリマー1を調製するには、例えばまず下記一般式3（式中 R^1 は前記一般式2中の R^1 と同一であり、Yはヒドロキシル基、カルボキシル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子等の脱離基を示す）で表わされる化合物（以下不飽和化合物2と称す）と、下記一般式4（式中 R^2 、Xおよびmは、前記一般式2中の R^2 、Xおよびmとそれぞれ同一であり、Zは水素原子又はリチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子等のアルカリ金属原子等の脱離基を示す）で表わされる化合物（以下クマリン誘導体3と称す）とを、好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒等の溶媒中にて攪拌反応させ、前記原料モノマーを得ることができる。

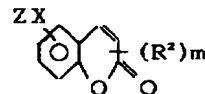
【0019】

【化3】



【0020】

【化4】



【0021】この際用いる前記不飽和化合物2としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸クロライド、メタクリル酸、無水メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸クロライド、メタクリル酸プロマイド、 α -エチルアクリル酸、 α -エチルアクリル酸フルオリド、1-ペンテン-2-カルボキシル酸、1-ペンテン-2-カルボキニルアイオダイド、1-ヘキセン-2-

カルボキシル酸、1-ヘキセン-2-カルボニルクロライド等を好ましく挙げることができ、特にアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドを好ましく挙げることができる。

【0022】また前記クマリン誘導体3としては、4-メチルウンベリフェロン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、4-トリフルオロメチル-7-アミノクマリン、5-ニトロンベリフェロン、4-メチル-8-ジメチルアミノメチルウンベリフェロン、3-クロロ-4-メチルウンベリフェロン、3, 4, 8-トリメチルウンベリフェロン、4-メチル-6-ヒドロキシウンベリフェロン、6-メトキシウンベリフェロン、4-シアノンベリフェロン、4-プロモウンベリフェロン、3-プロモ-4-メトキシ-5-ニトロンベリフェロン、3-メチル-4-クロロ-7-アミノクマリン、4-メチル-7-アミノクマリン、3-ベンゾチアゾール-7-エチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-5-ヒドロキシクマリン、4-ヒドロキシ-5, 7-ジメトキシクマリン、3-メチルカルボニル-4-ヒドロキシクマリン、3-フェニル-5-アミノクマリン、7-ヒドロキシ-3, 4-ベンゾクマリン、3-エチル-5-ヒドロキシ-6-プロモ-7-メトキシクマリン、4-メチル-5-ヒドロキシ-8-ニトロクマリン、5, 7-ジニトロ-8-ヒドロキシクマリン、4-オクチルウンベリフェロン、4-シアノ-6-ヒドロキシ-7-ニトロクマリン等を好ましく挙げることができ、特に4-メチルウンベリフェロン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、4-トリフルオロメチル-7-アミノクマリン、5-ニトロンベリフェロンを好ましく用いることができる。

【0023】前記不飽和化合物2とクマリン誘導体3とを反応させる際、反応温度は溶媒の融点から沸点の範囲であれば特に限定されるものではないが、例えば0~100℃、好ましくは20~80℃の範囲であるのが望ましい。また前記反応を行なう際の、前記不飽和化合物2と、前記クマリン誘導体3との仕込み比は、好ましくは、モル比で1:0.1~1.0の範囲であり、特に好ましくは1:0.7~1.3の範囲である。前記不飽和化合物2に対するクマリン誘導体3の仕込み比が0.1未満の場合には反応が進行せず、1.0を超えると精製が困難となるので好ましくない。

【0024】上記反応の際には副生成物YZ(Y及びZは前記一般式3及び4の脱離基を示す)が生成するが、該副生成物YZが沈澱物の場合には濾過により、また該副生成物YZが酸として溶解する場合には、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン等のアミン化合物または塩基等を加え、若しくは前記クマリン誘導体3においてXが $R^3-N<$ の場合には前記クマリン誘導体3を多量に反応系に加え、塩に変換して沈澱させた後に濾過することにより、

さらに該副生成物YZが水の場合にはモレキュラシープ等の脱水剤により除去することにより原料モノマーを得ることができる。

【0025】次いで得られた原料モノマーが活性水素を含んでいない場合には、通常のアニオン重合法またはラジカル重合法等により、また活性水素を含んでいる場合には通常のラジカル重合法等により重合開始剤の存在下、原料モノマーを溶媒に溶解させ、重合を行なうことにより前記発光性ポリマー1を得ることができる。アニオン重合法により原料モノマーを重合する場合には、重合開始剤として、例えばリチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属または LiR , NaR , AlR_3 , ZnR_2 , MgR_2 (Rは炭素数1~24、好ましくは1~12のアルキル基もしくはフェニル基等が好ましい)等の有機金属化合物を用いることができ、またラジカル重合法により原料モノマーを重合する場合には重合開始剤として、例えば過酸化ベンゾイルやアゾビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略す)、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム等のラジカル重合開始剤を用いることができる。前記重合を行う際の溶媒としては、前記発光性ポリマー1を溶解させ、且つ重合反応を阻害しないものなら特に限定されるものではなく、例えば芳香族炭化水素、環状エーテル、アミド化合物などが好ましく用いられ、具体的には、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン(以下THFと称す)、N,N-ジメチルアセトアミド等を好ましく挙げることができる。

【0026】前記重合する際の重合温度は、溶媒の融点から沸点の範囲であれば特に限定されるものではなく、好ましくは20~70℃で行うことができる。前記方法等により得られた発光性ポリマー1が、溶媒から析出する場合には直接濾過し、また溶媒に溶解している場合には例えばメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素等の貧溶媒中で析出させた後に濾過することにより精製することができる。また重合度は、ラジカル重合開始剤濃度、重合温度等を制御することにより容易に調整することができる。

【0027】本発明において、前記発光性ポリマー1を有する発光層は、電気を印加することによって発光する層であって、前記発光性ポリマー1を含有しておれば十分であるが、前記発光性ポリマー1の性質を損なわない範囲にて、更に各種添加剤を混合して用いても良い。

【0028】本発明において、前記発光層を形成するには、例えば前記発光性ポリマー1を有機溶剤に溶解し、スピンコート法、キャスト法、ディッピング法等を用いて、後述するホール輸送層上にコートする等して形成することができる。前記有機溶剤としては、前記発光性ポリマー1を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、具体的には例えば、ベンゼン、トルエン、

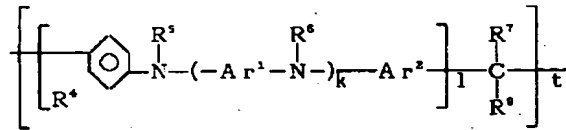
キシレン、テトラヒドロフラン、N、N-ジメチルアセトアミド等を好ましく挙げることができる。またコートする際の発光性ポリマー1を含む溶液は、ホール及び電子のトラップ剤とならないような添加剤であればどのような添加剤等を含んでいてもよい。

【0029】また前記発光層の膜厚は好ましくは、1000~3000Å、特に好ましくは500~1500Åの範囲となるようにコートするのが好ましい。前記膜厚が100Å以下の場合、輝度の低下及びピンホールの発生が生じ、3000Åを超える場合には、素子自体の抵抗の増大による作動電圧の上昇をもたらすので好ましくない。

【0030】本発明において、ホール輸送層とは、電圧を印加した際に、ホールのみを効率よく輸送するホール輸送材料を主要な構成成分とする層である。該ホール輸送材料としては、ホール輸送性を有する物質であれば、特に制限されるものではないが、ホール輸送層としてポリマーを用いることにより、全ポリマー型EL素子を得ることができるので、ホール輸送性ポリマーを用いることが好ましい。該ホール輸送性ポリマーとしては例えば下記一般式5（式中R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、同一または異なる基であって、それぞれ水素原子または炭素数1~20の炭化水素残基を示し、Ar¹及びAr²は同一又は異なる基であって、それぞれ2価の芳香族炭化水素残基を示す。またkは0以上、1は1以上、tは2以上の整数を示す）で表わされるポリマー、具体的には前記一般式5で表わされるポリマー中のR⁴、R⁵及びR⁶は、例えばアルキル基、各種アリール基、アラルキル基又はそれらの誘導体等の炭素数1~20の炭化水素残基又は水素原子であるのが好ましく、またR⁷及びR⁸は、アルキル基、各種アリール基、アラルキル基又はその誘導体、フリル基、ピリジル基等の炭素数1~20の炭化水素残基又は水素原子であるのが望ましい。更にAr¹は、例えばフェニレン基、メチルフェニレン基等のフェニレン誘導体基等の2価の芳香族炭化水素残基であるのが好ましく、またAr²は、例えば各種フェニレン基、ビフェニレン基又はそれらの誘導体、2価の単環式又は縮合多環式芳香族炭化水素残基、2価のヘテロ原子含有縮合複素環式芳香族炭化水素残基等の2価の芳香族炭化水素残基であるのが望ましい。更にまたkは、好ましくは0~50、特に好ましくは0~10の整数、1は好ましくは1~50、特に好ましくは1~30の整数、tは好ましくは2~1000、特に好ましくは5~500の整数である。前記一般式5で表わされるポリマーは機械的強度が高く、更にマトリックスポリマーが不要なために、高いホール輸送能力を有するポリマーであって、具体的には、下記化学式6、化7、化8、化9で表わされるポリマーを好ましく挙げることができる。

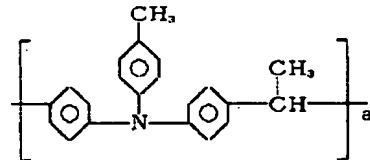
【0031】

【化5】



【0032】

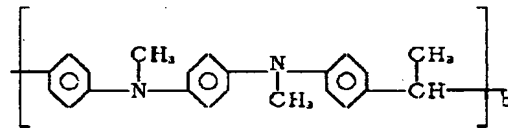
【化6】



（式中aは、2以上の整数を示す）

【0033】

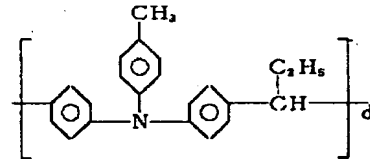
【化7】



（式中bは、2以上の整数を示す）

【0034】

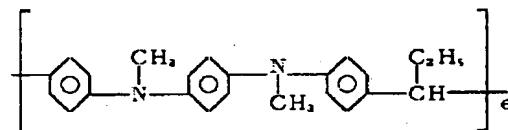
【化8】



（式中dは、2以上の整数を示す）

【0035】

【化9】



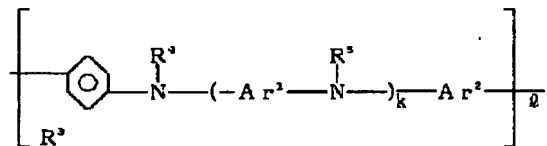
（式中eは、2以上の整数を示す）

【0036】前記ホール輸送性ポリマーを調整するには、例えば下記一般式10（式中R⁴、R⁵、R⁶、Ar¹、Ar²、k及び1は、前記一般式5中のR⁴、R⁵、R⁶、Ar¹、Ar²、k及び1とそれぞれ同一である）で表わされる化合物、具体的には、例えばN、N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン系化合物、N-フェニル-N'-(4-フェニルアミノ)フェニル-p-フェニレンジアミン系化合物等と、アルデヒド、アルデヒド重合体、ケトン等の各種カルボニル化合物とを、エチルエーテル、THF等のエーテル類、クロロホルム

等のハロゲン化炭化水素類、ニトロベンゼン等のニトロ化合物、アセトニトリル、プロピレンカーボネート等の各種有機溶媒中にて、好ましくは0~200℃の温度で、触媒として酸又はアルカリを用い、好ましくは1分~500時間、特に好ましくは5分~200時間の範囲の反応時間にて、重縮合反応を行なう方法等により得ることができる。前記ホール輸送層を形成するには、前記ホール輸送材料を、クロロホルム、ベンゼン、THF、塩化メチレン、N-メチルピロリドン又はニトロベンゼン等の有機溶媒に溶解し、スピンコート法、キャスト法、ディッピング法等を用いて、後述する透光性電極上等にコートすることにより得ることができる。

【0037】

【化10】



【0038】この際特にピンホール等の欠陥のないサブミクロンオーダーの均一薄膜を作成するためには、スピンコート法が最も好ましい。前記ホール輸送層の膜厚は、ホール輸送を効率よく行う為に、100~3000Åの範囲が好ましく、特に好ましくは500~1500Åの範囲である。

【0039】本発明の有機EL素子における陽極としては、透光性電極を好ましく用いることができる。該透光性電極としては、例えばガラス板又はポリエステル等の透明な合成樹脂フィルム等の透明基板上に、透明導電層を設けたものなどが挙げられる。該透明導電層は、例えば金、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウム等の金属酸化物を、好ましくはスパッタリング法、真空蒸着法等を用いることによって透明基板上に形成することができる。また陰極を構成する材料としては、通常仕事関数の比較的小さい金属、例えばアルミニウム、インジウム、マグネシウム、タングステン、チタン、モリブデン等を好ましく挙げることができ、前記発光層上等に、好ましくは蒸着等の方法を用いて形成することができる。

【0040】次に本発明の有機EL素子の好ましい製造方法を図を参照して説明する。

【0041】図1は、2層型の有機EL素子10の概略図であって、該素子10は、まず溶媒に溶解したホール輸送材料を、上面に透明導電層12が設けられた透明電極11上にコートし、溶媒を揮発させることによりホール輸送層13を形成する。次いでホール輸送材料を溶解しない溶媒を用いて、発光性ポリマー1を含む材料を溶解し、得られた溶液をホール輸送層13上にコートし、溶媒を蒸発させることにより、発光層14を形成した後、陰極を構成する材料を、発光層14上に真空蒸着等

によって貼着し、陰極15を形成することにより得ることができる。

【0042】

【発明の効果】本発明は、発光層材料として特定の発光性ポリマーを使用するため、低い電圧で優れた発光性を有し、且つ膜厚が均一であって、ピンホール等の欠陥がなく、信頼性の高い有機EL素子を製造することができる。また前記ポリマーを使用するため、スピンコート法等により容易に製造することができ、従って大面積化が容易であり、量産化が可能である。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】

【実施例1】4-メチルウンベリフェロン10gと、触媒としてピリジン5.5mlとを含むTHF溶液70mlに、メタクリル酸クロライド6.6mlを含むTHF溶液30mlを滴下した。滴下終了後、45℃の温度下で3時間30分間反応を行なった後、生成した白色沈殿物を窒素下にて濾過した。次いで得られた濾液に微量のヒドロキノンを追加し、窒素バブリングを行い、濾液中のTHFを除去した。更に得られた白色結晶をクロロホルムに溶解し、飽和食塩水を用いて洗浄して、Na₂SO₄で一晩乾燥した。乾燥後、エバポレーターで溶媒を除去し、得られた結晶をメタノール再結晶法により精製して6.0gの白色結晶を得た。この際収率は43%であった。得られた白色結晶についてIRスペクトルを測定した結果、4-メチルウンベリフェロニルメタクリレート（以下UMAと略す）であることが確認された。該IRスペクトルを図2に示す。

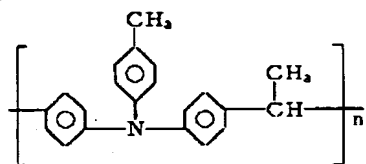
【0045】次に前記UMA2gと重合開始剤としてAIBN40mgとを、N,N-ジメチルアセトアミド3mlに溶解し、窒素雰囲気下、60℃にて4時間重合させた。重合終了後、得られた重合反応溶液をメタノール中に滴下して再沈を行い、1.4gのポリ4-メチルウンベリフェロニルメタクリレート（以下PUMAと略す）を得た。PUMAの数平均分子量は90000（平均重合度n=369）であり、収率は70%であった。得られたPUMAのIRスペクトルを図3に示す。

【0046】次に、窒素置換した100ml三口フラスコにN-トリルジフェニルアミン2.5gを投入し、ニトロベンゼン20mlを加えて溶解させた後、p-トルエンスルホン酸40mg、パラアルデヒド0.6mlを加えて80℃で4時間反応させた。次いで反応液をエタノール300ml中に投入し、析出した灰白色の沈殿物を濾別し、エタノール及び蒸留水で洗浄した後、さらにクロロホルム-エタノール混合液で再沈殿を行ない精製、乾燥して2.6gの白色粉末を得た。得られた粉末のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定を行なった結果、溶出曲線のピークトップ分子量、約9,0

00 (重合度約31)の高分子量体であった。また¹H-NMR, ¹³C-NMR, IRを測定した結果、下記構造式11で表わされるN-トリルジフェニルアミン-パラアルデヒド縮重合体であることが判明した。¹³C-NMRを図4に示す。

【0047】

【化11】



【0048】次いでまず透光性電極として5cm×5cmのITOガラス(松崎真空社製、平面抵抗10Ω/cm²)を、トルエン中及びイソプロピルアルコールと水との等重量混合溶液中で超音波洗浄した。

【0049】続いて、前記N-トリルジフェニルアミン-パラアルデヒド縮重合体50mgをクロロホルム-トルエン混合溶媒(重量比80:20)5mlに溶解し、前記ITOガラス上にスピンコート法によりコートした。この際の膜厚は約950Åであった。

【0050】次にPUMA500mgをN,N-ジメチルアセトアミド10mlに溶解し、先にコートしたN-トリルジフェニルアミン-パラアルデヒド縮重合体膜上にスピンコート法によりコートして、発光層を形成した。この際のPUMA層の膜厚は、約400Åであった。最後にアルミニウムを蒸着して、厚さ約3000Å、面積約0.25cm²の陰極とし、有機EL素子を得た。得られたEL素子に直流電圧を印加し、電圧を上昇させたところ、12Vより面全体が青白色に発光した。

【0051】

【実施例2】4,6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン10gを含むTHF溶液200mlに、メタクリル酸クロライド2.3mlを含むTHF溶液50mlを滴下した。滴下終了後40℃の温度下で、9時間反応を行なった後、生成した白色沈澱物を窒素下で濾過した。次いで得られた濾液に微量のヒドロキノン添加し、窒素バブリングを行い、濾液中のTHFを除去した。更に得られた白色結晶をクロロホルムに溶解し、飽和食塩水を用いて洗浄して、Na₂SO₄で一晩乾燥した。乾燥後エバポレーターで溶媒を除去し、得られた結晶をメタノール-クロロホルム混合溶媒(重量比=1:1)を用いて再結晶により精製を行い、5.9gの白色結晶を得た。この際の収率は91%であった。得られた白色結晶について、IRスペクトルを測定した結果、N-エチル-N-(7-(4,6-ジメチルクマリニル)メタクリルアミド)(以下ECMAと略す)であった。該IRスペクトルを図5に、またDSCスペクトルを図6に示す。

【0052】次に前記ECMA2.0gと、重合開始剤

としてAIBN40mgとを、N,N-ジメチルアセトアミド50mlに溶解し、窒素雰囲気下、60℃にて6時間重合を行なった。重合終了後、得られた重合反応溶液を濃縮して3mlとした後、メタノール中に滴下して再沈を行ない、540mgのポリN-エチル-N-(7-(4,6-ジメチルクマリニル)メタクリルアミド)(以下PECMAと略す)を得た。得られたPECMAの数平均分子量は11000(重合度n=39)であり、また収率は27%であった。得られたPECMAのDSCスペクトルを図7に示す。

【0053】次いでPUMAに代えて前記PECMAを用いた以外は実施例1と同様にして、有機EL素子を製造した。得られた素子に直流電圧を印加し、電圧を上昇させたところ、10Vより面全体が青白色に発光した。尚、発光層の膜厚は、200Åであった。

【0054】

【実施例3】3-ブロモ-4-メトキシ-5-ニトロウンベリフェロン10gと、触媒としてピリジン5.5mlとを含むTHF溶液70mlに、メタクリル酸クロライド3.7mlを含むTHF溶液30mlを滴下した。滴下終了後、45℃の温度下で、4時間反応を行なった。反応終了後、生成した白色沈澱物を窒素下で濾過した。次いで得られた濾液に微量のヒドロキノン添加し、窒素バブリングを行い、濾液中のTHFを除去した。更に得られた白色結晶をクロロホルムに溶解し、飽和食塩水を用いて洗浄して、Na₂SO₄で一晩乾燥した。乾燥後エバポレーターで溶媒を除去し、得られた結晶をメタノール再結晶法により精製を行い、7.0gの白色結晶を得た。この際の収率は55%であった。得られた白色結晶について、IRスペクトルを測定した結果、3-ブロモ-4-メトキシ-5-ニトロウンベリフェロニルメタクリレート(以下BUMAと略す)であった。

【0055】次に前記BUMA2.0gと、重合開始剤としてAIBN40mgとを、N,N-ジメチルアセトアミド50mlに溶解し、窒素雰囲気下、60℃にて6時間重合を行なった。重合終了後、得られた重合反応溶液を濃縮して3mlとした後、メタノール中に滴下して再沈を行ない、600mgのポリ3-ブロモ-4-メトキシ-5-ニトロウンベリフェロニルメタクリレート(以下PBUMAと略す)を得た。得られたPBUMAの数平均分子量は15000(重合度n=39)であり、また収率は30%であった。

【0056】次いでPUMAに代えて、前記PBUMAを用いた以外は実施例1と同様にして、有機EL素子を製造した。得られた素子に直流電圧を印加し、電圧を上昇させたところ、15Vより面全体が青白色に発光した。尚、発光層の膜厚は、300Åであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子を示す概略図である。

【図2】実施例1で製造したUMAのIRスペクトルを

13

14

示すチャートである。

【図3】実施例1で製造したPUMAのIRスペクトルを示すチャートである。

【図4】実施例1で製造したN-トリルジフェニルアミン-パラアルデヒド縮重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを示すチャートである。

【図5】実施例2で製造したECMAのIRスペクトルを示すチャートである。

【図6】実施例2で製造したECMAのDSCスペクト

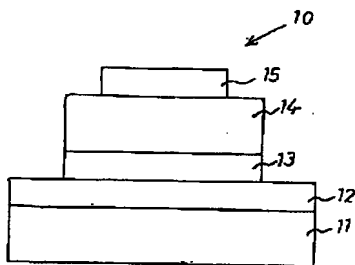
ルを示すチャートである。

【図7】実施例2で製造したPECMAのDSCスペクトルを示すチャートである。

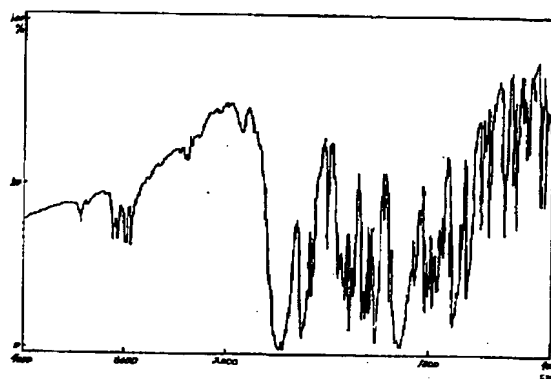
【符号の説明】

- 10 有機EL素子
- 11 透光性電極
- 13 ホール輸送層
- 14 発光層
- 15 陰極

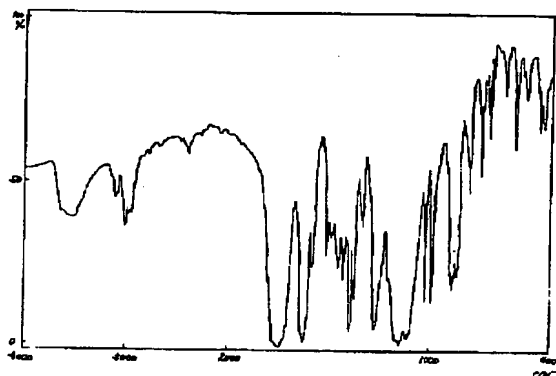
【図1】



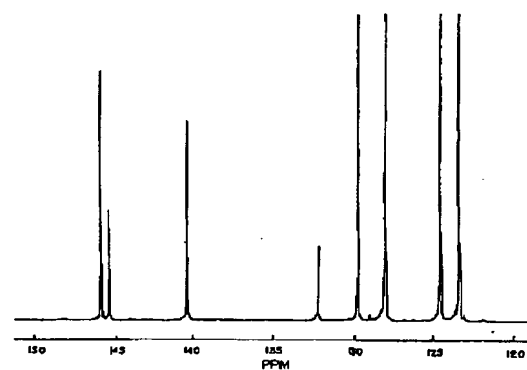
【図2】



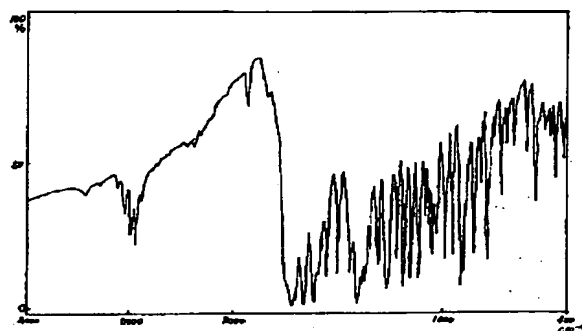
【図3】



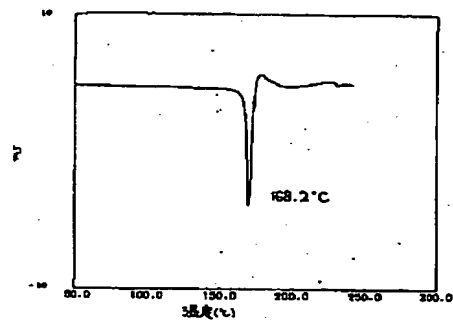
【図4】



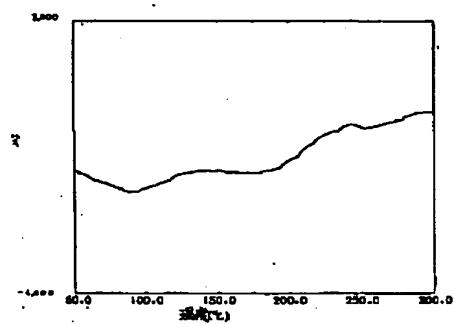
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 松浦 一雄
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)